

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)10月15日

C 04 B 38/00

3 0 1

C-8618-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑤ 発明の名称 ケイ酸カルシウム成形体の製造法

② 特 願 昭61-64233

③ 出 願 昭61(1986)3月24日

⑦ 発 明 者 久 保 田 和 雄 横須賀市桜が丘2-6-11
⑦ 発 明 者 片 平 善 晴 横浜市鶴見区岸谷3-18-32
⑧ 出 願 人 ニチアス株式会社 東京都港区芝大門1丁目1番26号
⑧ 代 理 人 弁理士 板井 一 瓏

明 細 書

1. 発明の名称

ケイ酸カルシウム成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

ケイ酸質原料、石灰質原料および水よりなるスラリー状混合物を攪拌しながら加圧下に加熱して反応させることによりケイ酸カルシウム水和物結晶が球状の集合体を形成しているケイ酸カルシウム水和物結晶のスラリーを製造し、これに炭化ケイ素粉末を混合したのち成形し乾燥することからなるケイ酸カルシウム成形体の製造法において、炭化ケイ素としてその平均粒子径が1 μm 以下であるものを用い、且つケイ酸カルシウム水和物結晶集合体の平均直径が用いる炭化ケイ素の平均粒子径の20倍以上になるようにケイ酸質原料と石灰質原料とを反応させることを特徴とするケイ酸カルシウム成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ケイ酸カルシウム成形体、特に密度が130 Kg/m^3 以下の軽量品であって高温度で使用する断熱材として適当なケイ酸カルシウム成形体を製造する方法に関するもの

である。

従来技術

ケイ酸カルシウム成形体は年々軽量化が進んでおり、既に嵩密度130 Kg/m^3 以下の超軽量品が商品化されている。ケイ酸カルシウム成形体軽量化の目的は、切断加工や運搬を容易にし、窯炉や建造物等に対する固定を容易にすることなど種々あるが、特に重要な目的の一つは断熱性能の向上にあり、従来の軽量化は一応その目的を達成しながら進められてきたといえる。しかしながら、嵩密度が130 Kg/m^3 以下となるような軽量化は、必ずしも断熱性能の向上につながらないことが判明した。すなわち、ケイ酸カルシウム成形体の熱伝導率は一般に温度が高くなるにつれて大きくなるものであるが、特に軽量品においては、その気孔部分を通過する輻射伝熱が断熱材全体の熱伝導率に大きな影響を及ぼすようになるため、気孔率の増加に依存する軽量化は、ある限度をこえると、断熱性能の向上をもたらさず、かえって悪化させることすらある。このような傾向は、当然、熱輻射が強まる高温ほど顕著に現われ、使用条件が約300℃以上の高温になると、軽量品は断熱性能の点ではかえって中程度の密度の製品に劣るものになる。また、単に熱伝導率が高くなるだけでなく、温度

上昇に伴う熱伝導率の上昇が急で且つ指数関数的なものになる(例えば200℃から500℃の間で、密度210 Kg/m³のJIS A9510-1984の1号22相当品が約55%の熱伝導率上昇を示すのに対し、密度が110 Kg/m³のケイ酸カルシウム成形体の一例は約120%の熱伝導率上昇を示す。)このような僅かな温度変化で大きな熱伝導率の変動を示すものは、これを断熱材として用いる燃炉等の性能を不安定にしたり装置全体の設計を困難にしたりする。

したがって、従来軽量品は、充分な耐熱性と軽いという利点を持ちながら、高温領域では使用し難いものであった。

ケイ酸カルシウム成形体における輻射伝熱の量を低減させる手段としては、熱輻射遮蔽効果が大きい粉末を遮蔽材として成形体中に含有させる方法(特開昭58-49654号、特開昭60-112663号など)があるが、この方法は、遮蔽材添加によって製品の強度が著しく低下するほか、遮蔽材を水熱合成反応の段階から添加する方法の場合は反応の制御が困難になるという問題があった。

発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、上述のような軽量ケイ酸カルシウム成形体における問題点を解決して、低密度でありながら高温にお

石灰質原料および多量の水をオートクレーブ中で攪拌しながら水熱反応させてケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーを調製する。ケイ酸質原料としては結晶質のもの、たとえばケイ石の、平均粒径5~15 μ 程度の微粉末を用いることが望ましいが、これに限定されるわけではない。石灰質原料としても任意のものを使用することができるが、特に好ましい石灰質原料は、CaO結晶の大きさが0.3 μ 以下の生石灰である。なお、“CaO結晶の大きさが0.3 μ 以下の生石灰”とは、新鮮な破断面を走査型電子顕微鏡で観察したときに認められる粒状ないし粒子融着物状の微結晶粒の平均径(粒子が融着を起こしていると認められる場合はその形状から一次粒子の大きさを推定する)が0.3 μ 以下の微細なものである生石灰をいう。上記生石灰を消化する条件には特に制限がなく、常法により、約10~40倍量の水または熱水を用いて行えばよい。

原料のCaO/SiO₂モル比は、0.9~1.1程度とすることが望ましい。

水熱反応は、圧力12~20 Kg/cm²、時間4~8時間程度とする。この反応により、ケイ酸カルシウム水和物結晶の球状集合体からなるスラリーが得られる。このとき生成する

いても熱伝導率があまり上昇しないケイ酸カルシウム成形体、具体的にはJIS A9510-1984の1号22(密度220 Kg/m³)相当品とほぼ同等の熱伝導率温度依存性を示すケイ酸カルシウム成形体を、水熱合成反応や製品強度に著しい悪影響を及ぼすことなく製造する方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明が提供するケイ酸カルシウム成形体の製造法は、ケイ酸質原料、石灰質原料および水よりなるスラリー状混合物を攪拌しながら加圧下に加熱して反応させることによりケイ酸カルシウム水和物結晶が球状の集合体を形成しているケイ酸カルシウム水和物結晶のスラリーを製造し、これに炭化ケイ素粉末を混合したのち成形し乾燥することからなるケイ酸カルシウム成形体の製造法において、炭化ケイ素としてその平均粒子径が1 μ m以下であるものを用い、且つケイ酸カルシウム水和物結晶集合体の平均直径が用いる炭化ケイ素の平均粒子径の20倍以上になるようにケイ酸質原料と石灰質原料とを反応させることを特徴とする。

以下、上記本発明によるケイ酸カルシウム成形体の製造法について工程順に説明する。

本発明の製法においては、まず常法によりケイ酸質原料、

ケイ酸カルシウム水和物結晶集合体の大きさと反応条件との間には、ケイ酸質原料の粒径が大きいほど、また反応時の攪拌がゆるやかであるほど、ケイ酸カルシウム結晶集合体が大きくなるという関係があるから、これらの条件を選択することにより生成する結晶集合体なるべく大きくなるようにすることが望ましく、少なくとも、用いる炭化ケイ素の平均粒径の20倍以上の直径を有するものにすることが必要である。

また、低比重のケイ酸カルシウム成形体を得るためには、この水熱反応の段階で、沈降体積なるべく大きいケイ酸カルシウム水和物を生成させることが望ましい。このため、反応は少なくとも一時期、強力に攪拌しながら行なわせることが望ましい。

なお沈降体積とは、固形分濃度を2重量%に調整したスラリー500mlを内径50mmの500mlノスシリンダーに入れ、20℃で2時間静置したとき沈降したケイ酸カルシウム水和物層の体積を意味する。この値を450ml以上にするとは、充分量の熱輻射遮蔽材を混入しても密度が130Kg/m³以下でしかも充分な強度を有するケイ酸カルシウム成形体を製造するために不可欠である。

次いで、得られたケイ酸カルシウム水和物結晶スラリーに、

熱輻射遮蔽材としての炭化ケイ素を添加する。炭化ケイ素は、その粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子でなければならない。このような微粒子状炭化ケイ素を用い、かつその粒径の20倍以上の直径のケイ酸カルシウム水和物結晶集合体を生成させておくことにより、初めて、曲げ強さなどの強度を著しく低下させることなしに熱輻射遮蔽材をケイ酸カルシウム成形体中に含有させることができる。

炭化ケイ素の添加量は、10～30重量%（最終的な製品の重量基準）が適当である。

なお、炭化ケイ素を混入する段階で、補強用繊維その他の補助的な材料を必要に応じて添加することができる。補強用繊維としては、パルプ、ガラス繊維、レーヨンスフ、石棉等、ケイ酸カルシウム成形体の補強に通常使用されるものを用いることができる。

炭化ケイ素その他の追添加物を加えたケイ酸カルシウム水和物のスラリーを、次いで脱水成形する。最後に、得られた成形物を乾燥すれば、目的とするケイ酸カルシウム成形体を得られる。

上記製法において、ケイ酸カルシウム水和物結晶集合体に混合された炭化ケイ素微粒子は、結晶集合体表面にある針状

7℃、圧力 15Kg/cm^2 で、4時間反応させた。この反応で形成されたケイ酸カルシウム水和物はゾノトライトからなり、結晶集合体の平均直径は $50\mu\text{m}$ 、沈降体積は 410ml であった。

上記ゾノトライトスラリーに、平均粒径が $0.47\mu\text{m}$ の炭化ケイ素微粉末およびガラス繊維を、それぞれ乾燥後の成形体の重量に対して15%および4%となるように添加して混合した。混合後のスラリーを脱水プレスにより成形したのち 130°C で18時間乾燥することにより、硬化したケイ酸カルシウム成形体を得た。

比較例 1

炭化ケイ素を混入しないほかは上記実施例と同様にして、ケイ酸カルシウム成形体を製造した。

比較例 2

炭化ケイ素として平均粒子径が $5\mu\text{m}$ のものをを用いたほかは上記実施例と同様にして、ケイ酸カルシウム成形体を製造した。

上記各例により得られたケイ酸カルシウム成形体の性能値を第1表に示す。なお表中に示した熱伝導率の値は、JIS A1412「保温材の熱伝導率測定法（平板比較法）」によ

結晶に付着する。したがって、炭化ケイ素粒子は成形中に比重差により分離することなく成形体中に均一に導入され、気孔部を経由する熱輻射の遮蔽に役立つことになる。ところが炭化ケイ素の粒径が大きすぎるかケイ酸カルシウム水和物結晶集合体が充分大きくないと、結晶集合体間に介在する炭化ケイ素粉末が結晶集合体相互を分離することになり、構造上の弱点が生じて、曲げ強さが極端に低下してしまう。結晶集合体の粒径が炭化ケイ素粒子の大きさに比べて充分に大きければ、炭化ケイ素粒子が介在しても、結晶集合体が凹むように変形して結晶集合体相互が接触するため、構造上の弱点とはならず、充分な曲げ強さを持つものが得られる。

実施例

以下実施例および比較例を示して本発明を説明する。

実施例 1

CaO 結晶の大きさが $0.26\mu\text{m}$ である生石灰を2.4倍量の熱水に投入し、攪拌しながら1時間消化した。得られた石灰乳に平均粒径 $10\mu\text{m}$ のケイ石粉末を CaO/SiO_2 モル比が1.0になるように添加し、生石灰とケイ石との合計量に対する水量が3.0倍量になるように水を追加して均一なスラリーとしたのち、オートクレーブ中で攪拌しながら、温度19

	第 1 表		
	実施例 1	比較例 1	比較例 2
嵩密度 (Kg/m^3)	124	113	122
曲げ強さ (Kg/cm^2)	5	5	2
熱伝導率 ($\text{Kcal/m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$)			
100℃	0.038	0.037	0.038
200℃	0.045	0.048	0.045
300℃	0.052	0.062	0.053
400℃	0.059	0.082	0.064
500℃	0.067	0.107	0.077
600℃	0.076	0.139	0.094

発明の効果

本発明によれば、上述のように大径のケイ酸カルシウム水和物結晶集合体と炭化ケイ素の超微粒子とを組合せたことにより、強度低下をほとんど起こすことなしに、従来問題とされた軽量ケイ酸カルシウム成形体における熱伝導率の温度特性を大幅に改善することができる。

その結果、従来は使用困難であった高温領域においても軽
量ケイ酸カルシウム成形体を使用することが可能となって軽
量ケイ酸カルシウム系断熱材のすぐれた特性を活用しうる範
囲が拡大され、省エネルギーの推進に大きな貢献をすること
ができる。

代 理 人 弁 理 士 板 井 一 雄